Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Henke
aus Liestal

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Henke
aus Liestal

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Bürki.*

Basel, den 12. Juni 1936.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX, Fasciculus Quartus.

Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition.

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit war ursprünglich als Fortsetzung der früheren Publikation von *Rupe*, *Bürki* und *Werdenberg*[1]) gedacht. Es zeigte sich indessen, dass die meisten dieser Angaben unrichtig waren, so dass die ganze Arbeit einer Nachprüfung unterzogen werden musste, welche von uns unter freundlicher Mitwirkung von Hrn. Dr. *H. Hirschmann* unternommen wurde.

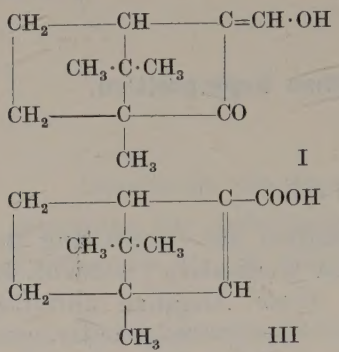
Das Gesetz der optischen Superposition sagt aus, dass das Drehungsvermögen von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgefasst werden kann als die algebraische Summe der partiellen Drehungen der einzelnen Asymmetriezentren. Die Drehung eines Esters aus aktivem Alkohol und aktiver Säure ist zusammengesetzt aus dem Drehungsbeitrag der Alkoholkomponente und dem der Säurekomponente. Dabei ist zu bemerken, dass die Drehung des freien Alkohols beziehungsweise der freien Säure nicht übereinzustimmen braucht mit den partiellen Drehungsbeiträgen, die wir aus den Estern berechnen. Berücksichtigt werden muss aber, dass beim Zusammentritt von zwei optisch aktiven Verbindungen ausserdem jede mit einem bestimmten Beitrag zur Gesamtdrehung in die Molekel eintritt, der von ihrer chemisch-polaren Wirkung abhängt, dass aber jede auch wieder als Substituent eintritt in die Molekel der anderen Verbindung. Wir werden in dieser Arbeit zeigen, dass dieser „polare" Einfluss hauptsächlich merkbar werden kann beim Zusammentritt von ungesättigten aktiven Verbindungen.

Wir gingen von den gleichen Ausgangsmaterialien aus wie in der ersten Untersuchung, nämlich von Oxymethylen-campher I,

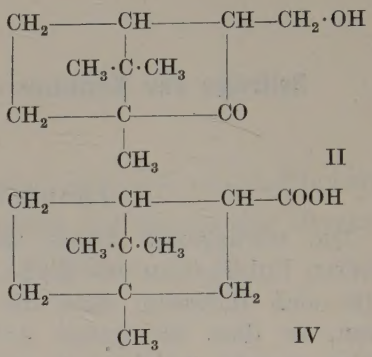
[1]) Helv. **17**, 271 ff. (1934); Diss. *Werdenberg* (Basel 1934). *Werdenberg* hat nicht nur die spezifischen Drehungen willkürlich unrichtig angegeben, sondern auch die Resultate der Hydrierungen, die, wie in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden wird, in Wirklichkeit ganz anders verlaufen, unter ganz anderen Bedingungen, als *Werdenberg* gefunden haben wollte. Es war uns damals natürlich nicht möglich, alle Ergebnisse von *Werdenberg* Punkt für Punkt nachzuprüfen, wir hatten noch keinen Grund, die Resultate als falsch anzusehen, das zeigte sich erst bei der Weiterführung der Untersuchung. So bleiben von dieser ersten Veröffentlichung nur die beiden ersten Seiten bestehen (S. 271 bis 273 oben), alles andere muss als total unrichtig gestrichen werden.

Rupe, Bürki und *Henke.*

Campheryl-carbinol II, Bornylen-carbonsäure III, Camphan-carbonsäure IV.



I



II

III

IV

Daraus wurden Ester hergestellt, und zwar solche, bei denen beide Komponenten aktiv, sowie solche, bei denen die eine Komponente racemisch ist, weil nur so die polaren Einflüsse ermittelt werden können. Es war nicht ausser acht zu lassen, dass bei der Vereinigung einer racemischen mit einer optisch aktiven Komponente zum Ester das Racemat eine sterische Spaltung erleiden konnte und dabei selbst optisch aktiv geworden wäre. Im experimentellen Teil wird darauf weiter eingegangen werden, es sei hier nur festgestellt, dass wir bei der Verseifung des Esters des *d*-Campheryl-carbinols mit *d,l*-Camphan-carbonsäure die Säure vollkommen inaktiv zurückerhielten.

Der Vorteil der Verwendung dieser Substanzen beruht auch darauf, dass wir es hier mit sehr stark drehenden Körpern zu tun haben, so dass Fehler und Unstimmigkeiten sich sehr deutlich bemerkbar machen. — Um die Arbeit möglichst rasch zu einem Resultat führen zu können, beschränkten wir uns darauf, von den zwei Estern, die mit umgekehrten Vorzeichen dieselbe Drehung besitzen, nur den einen darzustellen. So zum Beispiel nur *d*-Alkohol[1]) + *d*-Säure, aber nicht auch den genau gleich nach links drehenden *l*-Alkohol + *l*-Säure-Ester; oder nur *l*-Alkohol + *d*-Säure und nicht auch *d*-Alkohol + *l*-Säure usw. Somit sind uns dennoch alle zur Berechnung der optischen Superposition wichtigen Daten bekannt, bei möglichst sparsamer Verwendung der Ausgangsmaterialien, deren Beschaffung sich zum Teil sehr langwierig gestaltet.

I. *Gesättigte Ester* (aus Campheryl-carbinol und Camphan-carbonsäure). (Siehe Tabelle I.)

Würde man einfach die Drehungen der freien Komponenten algebraisch addieren, so käme man zu Werten (in den Tabellen unter

[1]) Wir bezeichnen die Oxymethylencampher der Einfachheit halber auch als Alkohol.

„berechnet“ angeführt), die den gefundenen nicht entsprechen. Diese Form der Superposition ist nicht zulässig.

Tabelle I.

	$[M]_D^{20}$[1])	
	Gefunden	Berechnet
a) Campheryl-carbinol	+ 46,73°	—
b) Camphan-carbonsäure	+135,16°	—
1. *d*-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure .	+193,70°	+181,89°
2. *l*-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure . .	+ 12,60°	+ 88,43°
3. *d*-Campheryl-carbinol + *d,l*-Camphan-carbonsäure .	+ 89,47°	+ 46,73°
4. *d,l*-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure .	+ 98,42°	+135,16°
5. *d,l*-Campheryl-carbinol + *l*-Camphan-carbonsäure .	−108,09°	−135,16°
Mittelwert aus 4. und 5.	103,25°	135,16°

Versuchen wir nun, die Partialdrehungen von Alkohol und Säure in den Estern rechnerisch zu bestimmen, und bezeichnen wir den Drehungsanteil des Campheryl-carbinolkomplexes mit *C*, den des Camphan-carbonsäurekomplexes mit *D*, so gilt:

aus 1. $C+D = +193{,}70°$
aus 2. $-C+D = +12{,}60°$
$2\,D = +206{,}30°$

Drehungsanteile: $D = +103{,}15°$, $C = +90{,}55°$

Mit diesen Werten soll nun das Gesetz der Superposition geprüft werden, und zwar an den Estern, deren eine Komponente racemisch ist, die also gewissermassen die Partialdrehungen *C* resp. *D* einzeln enthalten.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
d-Campheryl-carbinol + *d,l*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 89,47°	+ 90,55°	−1,08°
d,l-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 98,42°	+103,15°	−4,73°
d,l-Campheryl-carbinol + *l*-Camphan-carbonsäure-ester	−108,09°	−103,15°	+4,94°
Mittelwert aus den beiden letzten Estern	103,25°	103,15°	+0,10°

In unserem Falle stimmt demnach das Gesetz der optischen Superposition vollständig, sofern man mit den Drehungsbeiträgen operiert. In einer interessanten Arbeit zeigen *A. Mc. Kenzie* und

[1]) In der ganzen Arbeit wurden die molekularen Drehungen benützt; dies ist hier durchaus richtig, da es sich um den Vergleich von Substanzen aus derselben chemischen Klasse handelt, deren Molekulargewichte nur wenig voneinander abweichen. — Die Messungen wurden durchwegs im Dezimeterrohr in 10-proz. Benzollösungen angestellt.

E. W. Christie[1]), dass für die drei *l*-Menthylester der *d*-, *l*- und *d,l*-Phenyl-p-tolyl-essigsäure das Prinzip der optischen Superposition genau stimmt; also für einen Fall, der dem unsrigen völlig entspricht. Desgleichen haben *Dippy* und *Pratt*[2]) auch für zwei verschiedenartige Asymmetriezentren (C-Atom und SO-Gruppe) gefunden, „.... dass die Anwendung des Superpositionsprinzipes im vorliegenden Fall auf keinen Widerspruch stösst."

II. *Einfach ungesättigte Ester.*

a) Aus Campheryl-carbinol und Bornylen-carbonsäure, Säure ungesättigt.

Tabelle II.

	$[M]_D^{20}$	
	Gefunden	Berechnet
a) *d*-Campheryl-carbinol	+ 46,73°	—
b) *d*-Bornylen-carbonsäure	+266,35°	—
1. *d*-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure .	+306,13°	+313,08°
2. *l*-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure . .	−310,09°	−313,08°
Mittelwert aus 1. und 2.	308,11°	313,08°
3. *l*-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure . .	+159,01°	+219,62°
4. *d*-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure .	+ 98,58°	+ 46,73°
5. *l*-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure .	− 89,36°	− 46,73°
Mittelwert aus 4. und 5.	93,97°	46,73°
6. *d,l*-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure .	+248,36°	+266,35°
7. *d,l*-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure .	−244,16°	−266,35°
Mittelwert aus 6. und 7.	246,26°	266,35°

Wir rechnen wieder auf dem oben festgelegten Wege die Teilbeträge für die einzelnen Komponenten aus. Den Drehungsanteil des neu hinzutretenden Bornylen-carbonsäurekomplexes bezeichnen wir mit B.

Mittelwert aus 1. und 2. $+C+B = +308{,}11°$
3. $-C+B = +159{,}01°$
$2\,B = +467{,}12°$
Drehungsanteile: $B = +233{,}56°$, $C = +74{,}55°$

Wir vergleichen die mittels dieser Teilbeträge C und B für die Halbracemverbindungen berechneten Werte mit den experimentell gefundenen.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Ester mit aktivem Alkohol (Mittelwert)	93,97°	74,55°	+19,42°
Ester mit aktiver Säure (Mittelwert) .	246,26°	233,56°	+12,70°

[1]) Soc. **1934**, 1070. [2]) C. **1935**, I, 3661.

Machen wir jetzt den Versuch, für C den aus den gesättigten Estern (I) gefundenen Wert 90,55° einzusetzen. Wir finden dann:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Ester mit aktivem Alkohol (Mittelwert).	93,97°	90,55°	+3,42°

Zum Vergleich führen wir die Drehungen folgender Ester an[1]):

d-Campheryl-carbinol + Hexahydro-benzoesäure	$[M]_D^{20} = 94°$	(Mittel: 90°)
d-Campheryl-carbinol + Hydrozimtsäure.	$[M]_D^{20} = 86°$	

Die aus den gesättigten Estern berechnete Partialdrehung des Campheryl-carbinols scheint also auch in den Halbracematen aufzutreten. Die optisch aktive Bornylen-carbonsäure dagegen erniedrigt diese Partialdrehung um 16,00° (Mittelwert). Eine Erklärung für dieses Verhalten fehlt uns einstweilen. Hier zeigt sich zum ersten Male, dass der „polare Einfluss" der aktiven Säure verschieden ist von dem der racemischen Verbindung.

b) Aus Oxymethylen-campher und Camphan-carbonsäure, Alkohol ungesättigt.

Tabelle III.

	$[M]_D^{20}$	
	Gefunden	Berechnet
a) Oxymethylen-campher (Enddrehung[2]))	+157,84°	—
b) Camphan-carbonsäure	+135,16°	—
1. *d*-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure	+566,70°	+293,00°
2. *l*-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure	−125,99°	− 22,68°
3. *d*-Oxymethylen-campher + *d,l*-Camphan-carbonsäure	+345,95°	+157,84°
4. *d,l*-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure	+264,01°	+135,16°

In diesem Falle kommt als neuer Drehungsanteil der des Oxymethylen-camphers dazu; wir bezeichnen ihn mit A.

aus 1. $+A+D = +566{,}70°$ [3])
aus 2. $-A+D = -125{,}99°$

$2\,D = +440{,}71°$

Drehungsanteile: $D = +220{,}35°$, $A = +346{,}36°$

Mit diesen Drehungsanteilen vergleichen wir wieder die Molekulardrehungen der Ester, bei denen nur die eine Komponente optisch aktiv ist.

[1]) *Rupe* und *Schaerer*, Helv. **8**, 855 (1925).

[2]) Über Mutarotation des Oxymethylencamphers vgl. S. 730. Sie ist für diese Ableitungen ohne besondere Bedeutung. [3]) Bedeutung von D siehe S. 700.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
d-Oxymethylen-campher + *d,l*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 345,95°	+ 346,35°	− 0,40°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 264,01°	+ 220,35°	+ 43,66°

Wir sehen, dass die racemische Camphan-carbonsäure sozusagen keinen Einfluss hat auf die Drehung des Oxymethylen-camphers. Umgekehrt wirkt aber der inaktive Alkohol stark drehungserhöhend auf die aktive Säure ein. Wir können uns das so erklären, dass die gesättigte Säuremolekel die Drehung des Oxymethylen-camphers nicht beeinflusst, während dieser mit seiner konjugierten Doppelbindung — Ketogruppe — eine starke Anomalie im Sinne einer Drehungserhöhung um rund 44° bewirkt.

Vergleichen wir noch die Drehung des *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Camphan-carbonsäure-esters mit dem Drehungsanteil D, wie wir ihn aus den vollständig gesättigten Estern (I) berechnet haben, so finden wir eine noch grössere Differenz (+ 160,86°), die polare Wirkung der Camphan-carbonsäure ist hier also sehr stark erhöht worden unter dem Einfluss des ungesättigten Oxymethylen-camphers.

III. *Zweifach ungesättigte Ester* (aus Oxymethylen-campher und Bornylen-carbonsäure).

Tabelle IV.

	$[M]_D^{20}$	
	Gefunden	Berechnet
a) Oxymethylen-campher (Enddrehung)	+ 157,84°	—
b) Bornylen-carbonsäure	+ 266,35°	—
1. *d*-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	+ 737,67°	+ 424,19°
2. *l*-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	− 116,74°	+ 108,51°
3. *d*-Oxymethylen-campher + *d,l*-Bornylen-carbonsäure	+ 356,98°	+ 157,84°
4. *d,l*-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	+ 312,22°	+ 266,35°

Wir berechnen wieder unsere Teilbeträge:

aus 1. $+A+B = +737,67°$
aus 2. $-A+B = -116,74°$

$2\,B = +620,93°$

Drehungsanteile: $B = +310,46°$, $A = +427,21°$

Wir stellen die Teilbeträge A und B den gefundenen Drehwerten der Ester mit einer inaktiven Komponente gegenüber.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
d-Oxymethylen-campher + *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester	+356,98°	+427,21°	−70,23°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-Ester	+312,22°	+310,46°	+1,76°

Die Drehungen dieser beiden Ester bringen wir nun noch in Verbindung mit den Teilbeträgen A und B, wie wir sie aus den Oxymethylen-campher-Camphan-carbonsäure-estern (IIb) resp. Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-estern (IIa) berechnet haben.[1])

	Gefunden	Berechnet	Differenz
d-Oxymethylen-campher + *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester	+356,98°	+346,36°	+10,62°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	+312,22°	+233,56°	+78,66°

Die gute Übereinstimmung bei Benutzung des aus früheren Daten ermittelten Drehungsanteiles A sagt uns aus, dass dieser Wert 346,36° für A der wahrscheinlichere sein dürfte. Wir sehen weiter, dass es fast gleichgültig ist, ob der aktive Oxymethylen-campherkomplex mit der gesättigten Camphan-carbonsäure oder ob er mit der ungesättigten Bornylen-carbonsäure verestert ist unter der Bedingung, dass die Säure racemisch ist. Ein kleiner, die Drehung erhöhender Einfluss der letzteren ist immerhin zu konstatieren (356,98° gegen 345,95°).

Sobald wir aber aktive Säure haben, treten starke Anomalien auf (starke Differenzen). Rechnen wir zwar mit dem B = 310,46°, wie wir es aus den doppelt ungesättigten Verbindungen (Tabelle IV) erhalten haben, so finden wir die geringe Differenz von nur 1,76°, wenn der Oxymethylen-campher racemisch ist. Da aber dieser Wert von B aus den Estern mit aktiver Säure berechnet ist, muss er folglich schon diesen Einfluss des Oxymethylen-camphers auf die Säure enthalten; und deshalb auch diese geringe Abweichung vom gefundenen Wert für *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-Ester. Nehmen wir aber den anderen Wert für B (233,56°), der aus den halbgesättigten Estern (IIa) entnommen ist, dann finden wir wiederum die Tatsache, dass der ungesättigte Alkohol einen sehr starken Einfluss ausübt auf die Drehung einer mit ihm veresterten Säure, und zwar ist dieser Einfluss hier fast doppelt so stark als auf die gesättigte Camphan-carbonsäure.

[1]) Siehe S. 701 und 702.

Auf Grund dieser Feststellungen dürfen wir folgende Behauptung aufstellen:

Bei den beidseitig gesättigten Estern herrschen normale Verhältnisse. Bei ihnen ist das Gesetz der optischen Superposition sehr genau erfüllt[1]). Schwierigkeiten treten aber sofort auf, wenn Doppelbindungen vorhanden sind. Dabei wirkt sich die des Oxymethylen-camphers viel stärker aus als die der Bornylen-carbonsäure. Diese Verschiedenheit zeigt sich auch in chemischer Hinsicht. Während die Doppelbindung im Bornylenring der Säure leicht katalytisch hydrierbar ist (sei es, wenn die Säure als Natriumsalz zur Reduktion gelangt, sei es als Ester), bietet die Äthylenbindung des Oxymethylen-camphers entschieden grössere Schwierigkeiten. Die Reduktion des Alkohols selbst verläuft schon schwieriger, und mit den Estern gelingt sie nur mit Palladium und meist sogar nur unter erhöhtem Druck. Weiterhin ergibt sich, dass relativ noch einfache und übersichtliche Verhältnisse dann herrschen, wenn eine Komponente racemisch ist, d. h., wenn sie selbst als nicht aktiver Substituent auftritt. Ist sie aber optisch aktiv, so tritt sie nicht nur als chemischer, polarer Substituent in die zweite optisch aktive Verbindung ein, sondern sie wird selbst von dieser letzteren optisch beeinflusst.

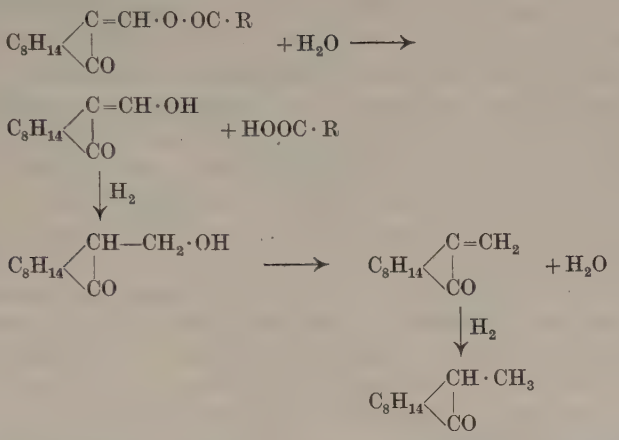
Es wäre interessant gewesen, wenn wir noch eine Beziehung zwischen A und C einerseits und B und D andererseits zahlenmässig hätten erfassen können; denn Campheryl-carbinol entsteht aus Oxymethylen-campher, Camphan-carbonsäure aus Bornylen-carbonsäure. Bei der Reduktion wird nun aber — im optischen Sinne — nicht nur der Einfluss einer Doppelbindung aufgehoben, sondern es entsteht zudem je ein neues Asymmetriezentrum. Diese beiden Wirkungen zu trennen, ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Hydrierungen.

Die Ester, die eine oder zwei Doppelbindungen enthalten, wurden von uns katalytisch hydriert; wir gelangten so zu Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-estern. Glatt liessen sich reduzieren die Campheryl-carbinol-ester der Bornylen-carbonsäure bei Verwendung von Nickel als Katalysator; Schwierigkeiten boten dagegen die Ester des Oxymethylen-camphers. Bei Anwendung von Nickel in wässriger-alkoholischer Lösung (und nur in einer solchen arbeitet dieser Katalysator gut) wird die Molekel zum grössten Teil gespalten

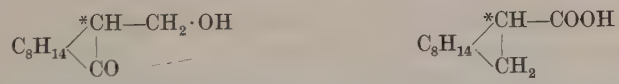
[1]) In ihrer schönen Arbeit über dia-stereoisomere Alkohole aus Campholenylketonen sagen *Tiffeneau, Lévy* und *Ditz:* «lorsque ceux-ci (les carbones asymmétriques) sont contigus, leur rotation s'additionne algébriquement, tandis que lorsqu'ils sont éloignés, le pouvoir rotatoire est plus faible que la somme des rotations de chacun des carbones asymmétriques.» Bl. [5], **2**, 1861 (1935).

in Methylen-campher und Säure, von denen der erste weiter reduziert wird zu Methyl-campher.



Ebenso verhalten sich die Benzoesäure-ester dieses Alkohols[1]), die infolgedessen mit Palladium reduziert wurden. Es zeigte sich, dass auch die hier vorliegenden Ester auf diese Weise reduzierbar waren. In einigen Fällen gelang zwar die Hydrierung erst bei Anwendung höherer Drucke (80—100 Atmosphären).

Bei der Reduktion sowohl des Oxymethylen-camphers als auch der Bornylen-carbonsäure entsteht je ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so dass der hydrierte Alkohol beziehungsweise die hydrierte Säure in je zwei diastereomeren Formen auftreten sollten.



Man gelangt aber, ausgehend von der Bornylen-carbonsäure, immer zu derselben Camphan-carbonsäure vom Smp. 91° und der Molekulardrehung 135,16°; ebenso liefert Oxymethylen-campher ein optisch einheitliches Reduktionsprodukt. Indessen fanden *Rupe* und *Lenzlinger*[1]), dass bei der katalytischen Nickelhydrierung ungefähr 1% einer zweiten Form entsteht. Es ist ihnen nämlich vor kurzem gelungen, das zweite Campheryl-carbinol rein darzustellen, und zwar durch Hydrierung nicht des freien Alkohols, sondern seines Benzoesäure-esters. Es wurde ein neues Campheryl-carbinol-benzoat von einer viel stärkeren Drehung erhalten ($[M]_D^{20}$ = 168,2° gegenüber 83,3° des durch Synthese aus dem Alkohol mit Benzoylchlorid gewonnenen), das bei der Verseifung das neue Carbinol liefert. Merkwürdigerweise zeigt dieses eine geringere

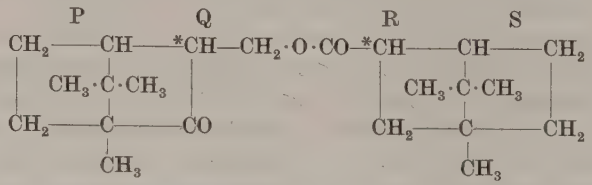
[1]) *Rupe* und *Lenzlinger*, Helv. **18**, 255 (1935).

molekulare Drehung gegenüber dem durch Reduktion aus Oxymethylen-campher entstandenen ($[M]_D^{20} = 65{,}39^0$ gegenüber $113{,}25^0$ [1]).

Der Drehungsanteil des Campheryl-carbinolkomplexes kann aufgefasst werden als die Wirkung zweier asymmetrischer Gruppen. Der eine Teilbetrag *P* ist durch das Camphergerüst bedingt; wir müssen ihm in allen Fällen, in denen von *d*-Campher ausgegangen wird, das positive Vorzeichen zuerkennen. Der andere Teilbetrag Q wird hervorgerufen durch das neu entstandene asymmetrische Kohlenstoffatom und kann den ersten Drehungsanteil erhöhen oder erniedrigen, also positiv oder negativ sein. Aus der Grösse der Drehwerte für die beiden Campheryl-carbinole müssen wir dem stark aktiven Alkohol die Formulierung P + Q, dem schwächer drehenden die Formulierung P — Q zuweisen. Betrachten wir dagegen seine Benzoylderivate und ordnen der höher drehenden Verbindung den Wert P + Q, der schwächer drehenden den Wert P — Q zu, so müssen wir den daraus durch Verseifung entstehenden Carbinolen ebenfalls P + Q beziehungsweise P — Q zuordnen; dem höher drehenden Benzoylderivat entspricht also das schwächer drehende Carbinol und umgekehrt. Wir kommen so zu der Auffassung, im *d*-Campheryl-carbinol, wie es aus Oxymethylen-campher entsteht, das neue, asymmetrische Kohlenstoff-Atom als negativ (*l* —) anzusprechen, trotz der höheren Drehung.

Was für das Campheryl-carbinol gesagt wurde, gilt auch für die Camphan-carbonsäure. Wir zerlegen ihren Drehungsanteil in R und S, wo R dem neu entstandenen asymmetrischen Kohlenstoff-Atom zukommt und S den Camphanrest bedeutet. Aus denselben Gründen (siehe die Drehungen der reduzierten Ester, Tabelle V) ordnen wir der aus bornylen-carbonsaurem Natrium durch Reduktion entstandenen Säure die Formulierung + S — R zu.

Für einen Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester ergibt sich somit eine Drehung von $\pm P \pm Q \pm R \pm S$.



In den Reduktionsprodukten der ungesättigten Ester ist nach dem etwaigen Auftreten weiterer Isomerer gesucht worden; denn durch die Bildung der neuen Asymmetriezentren hätten zwei, oder bei doppelt ungesättigten Estern vier Formen entstehen können. Doch sind aus den Mutterlaugen gleich oder nur wenige Grade tiefer schmelzende Körper von fast derselben optischen Dre-

[1]) Die Campheryl-carbinole sind hier in Substanz polarisiert worden.

hung wie die der ersten Krystallisationen isoliert worden, welche zu diesen sicherlich keine Isomeren darstellen. Und auch die Drehungen der Hydrierungsprodukte wurden durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändert, was für die Einheitlichkeit derselben spricht.

Tabelle V.

Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester, entstanden durch

	Reduktion von:			Synthese[1]) aus Ol und An-chlorid
	Oxy-En-[1]) Ester	Oxy-An-[1]) Ester	Ol-En-[1]) Ester	
Alkohol: *d* Säure: *d*	+358,78° Smp. 179°	aus trans: +234,13° Smp. 165° aus cis: +367,53° Smp. 167°	+188,35° Smp. 163,5°	+193,70° Smp. 157,5°
Alkohol: *l* Säure: *l*			−195,25° Smp. 163,5°	
Alkohol: *l* Säure: *d*	aus trans: −236,79° Smp. 182° aus cis: −179,78° Smp. 179,5°	aus trans: −105,07° Smp. 142° aus cis: −135,19° Smp. 168°	+58,09° Smp. 164°	+12,60° Smp. 160°
Alkohol: *d* Säure: *d,l*			+84,06° Smp. 167° (daneben +73,63° Smp. 162°)	+89,47° Smp. 158°
Alkohol: *l* Säure: *d,l*			−73,99° Smp. 166,5°	
Alkohol: *d,l* Säure: *d*	+105,77° Smp. 180°	+149,12° Smp. 161°	+132,85° Smp. 172°	+98,42° Smp. 152°
Alkohol: *d,l* Säure: *l*			−129,48° Smp. 162,5°	−108,09° Smp. 158°

Wir versuchen nun, P, Q usw. zahlenmässig zu erfassen. Wir gehen aus von den Reduktionsprodukten, in denen sowohl Alkohol als auch Säure rechtsdrehend sind (siehe Tabelle V). Bei der Synthese

[1]) Tabelle V enthält neben den Molekulardrehungen die Schmelzpunkte der Reduktionsprodukte. Betreffend Trans, Cis, siehe im experimentellen Teil Seite 718. Die Abkürzungen in der obersten Rubrik bedeuten:

Oxy = Oxymethylen-campher
Ol = Campheryl-carbinol
En = Bornylen-carbonsäure
An = Camphan-carbonsäure

aus den beiden vollkommen hydrierten Komponenten entsteht ein Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester von der Drehung + 193,70°. Wird derselbe Ester dargestellt durch Hydrierung des Bornylen-carbonsäure-esters des Campheryl-carbinols, so entsteht eine Verbindung von + 188,35°; die beiden Drehungen sind innerhalb der Fehlergrenze identisch. Wenn wir aber wiederum den gleichen Ester darstellen durch Hydrierung von Oxymethylen-campher-Camphan-carbonsäure-ester, so erhalten wir einen Ester mit einer viel höheren Drehung von + 234,13° oder + 367,53°. Die erste Verbindung entstand aus einer trans-, die zweite aus einer cis-Verbindung; darüber wird später gesprochen werden. Es muss also bei der Bildung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms Q dieses rechtsdrehend entstanden sein, währenddem es vorher im Campheryl-carbinol linksdrehend gewesen war.

Das Mittel 363° aus dem Wert der ersten und dem zweiten Wert (cis) der zweiten Kolonne, stellt den höchsten Drehungsbetrag für diese Ester dar; nach unserer Annahme ist in ihnen Q und R positiv. In dem durch Synthese erhaltenen Ester sind Q und R dagegen negativ. Es gilt also:

$$\left.\begin{aligned} +P+Q+R+S &= 363^\circ \\ +P-Q-R+S &= 192^\circ \end{aligned}\right\}$$ Mittelwerte aus Tabelle V, Zeile 1.

$$\begin{aligned} 2\,(P+S) &= 555^\circ \\ P+S &= 278^\circ \\ Q+R &= 85^\circ \end{aligned}$$

In den Drehungen der Ester mit racemischem Alkohol und aktiver Säure wirken nur die Komplexe R und S. Aus den entsprechenden Zeilen (*d*, *l* und *d*, *d*, *l* und *l*; siehe Tabelle V) finden wir:

$$\left.\begin{aligned} +R+S &= 149^\circ \\ -R+S &= 104^\circ \end{aligned}\right\}$$ (Mittelwerte aus Oxy-En- und Ol-An)

$$\begin{aligned} 2\,S &= 253^\circ \\ S &= 127^\circ \\ R &= 22^\circ \end{aligned}$$

In obige Gleichungen eingesetzt, erhalten wir die Werte für P und Q:

$$\begin{aligned} P &= 151^\circ \\ Q &= 63^\circ \end{aligned}$$

Dass wir mit unserer Rechnungsart auf dem richtigen Wege sind, und dass auch die Zahlenwerte für P usw. richtig bestimmt worden sind, dafür dürfte folgendes sprechen: Im freien Campheryl-carbinol ist der Komplex Q von entgegengesetztem Vorzeichen als der Komplex P, also $P - Q = 151^\circ - 63^\circ = 88^\circ$, also ziemlich gleich dem Wert von 90,55°, wie wir ihn schon vorher unabhängig davon aus den Zahlen der Tabelle I für den Drehungsanteil C des Campheryl-carbinols errechnet haben. Ebenso ist $S - R = 127^\circ - 22^\circ = 105^\circ$ angenähert der Wert, wie wir ihn aus derselben Tabelle I

für den Drehungsanteil D der Camphan-carbonsäure bestimmten (103°). Durch Kombination dieser vier Zahlenwerte sollten wir jetzt die experimentell gefundenen molekularen Drehungen der gesättigten Ester erhalten.

Fall I: Säure und Alkohol drehen im gleichen Sinn.

	Berechnet	Gefunden	Kolonne
1. +P+Q+R+S	+363°	+358,78°	Oxy-En
		+367,53°	Oxy-An (cis)
2. +P+Q−R+S	+319°	—	
3. +P−Q+R+S	+237°	+234,13°	Oxy-An (trans)
4. +P−Q−R+S	+193°	+188,35°	Ol-En
		−195,25°	Ol-En
		+193,70°	Synthese

Für sämtliche in diese Gruppe gehörenden Ester stimmt also das Gesetz der optischen Superposition; mit Ausnahme des Falles 2 haben wir sämtliche Ester experimentell gefunden.

Fall II: Säure und Alkohol drehen entgegengesetzt.

	Berechnet	Gefunden	Kolonne
1. −P+Q+R+S	+ 61°	+ 58,09°	Ol-En
2. −P−Q+R+S	− 65°	—	
3. −P+Q−R+S	+ 17°	+12,60°	Synthese
4. −P−Q−R+S	−109°	−105,07°	Oxy-An (trans)

Nach Analogie sind wir berechtigt, anzunehmen, dass im *l*-Campheryl-carbinol (also — P) Q rechtsdrehend ist. Wiederum ist eine der vier Formen (Nr. 2) experimentell nicht gefunden worden. Dagegen ergaben die Reduktionsprodukte der Ester dieser Gruppe mit Oxymethylen-campher noch drei andere Werte, für die wir bis jetzt keine Erklärung haben (Oxy-En, trans: — 236,79°; Oxy-En, cis: — 179,78°; Oxy-An, cis: — 135,19°). Ihre Drehungen liegen weit jenseits des maximalen Wertes, den wir mit diesen vier Termen bilden können bei der Einschränkung, dass S positiv sein muss.

Fall III: Nur die Hydroxylkomponente ist aktiv, die Säure racemisch.

	Berechnet	Gefunden	Kolonne
1. +P+Q	+214°	—	
2. +P−Q	+ 88°	+84,06°	Ol-En
		+89,47°	Synthese

Fall IV: Nur die Säure ist aktiv.

	Berechnet	Gefunden	Kolonne
1. +S+R	+149°	+149,12°	Oxy-An
2. +S−R	+105°	+105,77°	Oxy-En
		+ 98,42°	Synthese
		−108,09°	Synthese

Der Wert 129,48° aus der Kolonne Ol-En wird durch unsere Berechnung nicht erfasst. Möglicherweise dürfte bei der Reduktion von *d,l*-Campheryl-carbinol-*d* (oder *l*-)Bornylen-carbonsäure-ester auch das neue Asymmetriezentrum R in plus- und minus-Form entstanden sein, so dass nur der Teilbetrag von S = 127° wirksam ist; R wäre racemisch geworden (gleich viel Teile + S + R und + S − R) und ist an der Drehung nicht beteiligt.

Wenn wir in derselben Zeile in den verschiedenen Kolonnen Ester der gleichen Drehung fanden, so haben wir diese Ester als identisch bezeichnet, obwohl sie in ihren Schmelzpunkten differieren. Gegen die allgemeine Regel werden durch die Hydrierung die Schmelzpunkte der Ester erhöht, im Gegensatz zu der freien Säure (112° → 91°) und der freien Hydroxylverbindung (81°, Campheryl-carbinol ist flüssig). Und zwar ist die Erhöhung der Schmelzpunkte für eine Estergruppe (zum Beispiel Oxymethylen-campher-Bornylen-carbonsäure-ester oder Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-ester) im Mittel dieselbe, so dass die Reduktionsprodukte einer solchen Gruppe wiederum im Mittel denselben Schmelzpunkt aufweisen. So kommt es, dass chemisch identische Körper (zum Beispiel *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Camphan-carbonsäure-ester) von nahezu derselben Drehung (+ 105,77°, Kolonne Oxy-En; und + 98,42°, Synthese) gänzlich verschiedene Schmelzpunkte aufweisen (180° und 152°), je nachdem sie aus Oxymethylen-campher-Bornylen-carbonsäure-ester durch Reduktion, oder aus Campheryl-carbinol und Camphan-carbonsäurechlorid durch Synthese entstanden sind. Die Hydrierungsprodukte der doppelt ungesättigten Ester weisen Schmelzpunkte auf, die um 180° liegen. Die der Oxymethylen-campher-Camphan-carbonsäure-ester um 165°; die der Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-ester auch ungefähr um 165°; während die gesättigten Ester, durch Synthese entstanden, im Mittel bei 158° schmelzen. Wie die Hydrierungsprodukte, so haben auch die ungesättigten Ester der einzelnen Gruppen typische Schmelzpunkte. Deshalb ist es uns auch möglich, in denjenigen Fällen, wo zwei verschiedene Ester des Oxymethylen-camphers mit derselben Säure entstanden sind, eine Entscheidung zu treffen darüber, welche von den Formen wir miteinander vergleichen und zu unseren Berechnungen verwenden dürfen.

Fassen wir die bisher in dieser Arbeit gewonnenen Resultate zusammen, so sehen wir, dass für die einfachen Fälle, wo wir die vollkommen gesättigten Ester haben, die Superposition gut stimmt, sobald mit den richtigen Drehungsbeiträgen gerechnet wird; und zwar sind hier die polaren Beiträge so gering, dass sie innerhalb der Versuchsfehler liegen. Gehen wir dann über zu den ungesättigten Verbindungen, so finden wir auch dort eine in den meisten Fällen recht befriedigende Gültigkeit für das Gesetz der optischen Superposition, sobald es gelingt, die polaren (chemischen) Beiträge der einzelnen Komponenten zu berechnen. Aber gerade dieses Gebiet, das der ungesättigten optisch aktiven Verbindungen, ist besonders interessant und regt zur Weiterarbeit an.

Rotationsdispersion.

Wir haben nur in solchen Fällen die Drehung der Ester auch für anderes als Natriumlicht bestimmt, in denen eine intramolekulare Dispersionsanomalie (nach *Tschugaeff*) zu erwarten war. Es gelangten also alle diejenigen Ester und, falls sie ungesättigt waren, deren Reduktionsprodukte zur Untersuchung, in denen die Hydroxylkomponente die Ebene des polarisierten Lichtes im umgekehrten Sinne zur Säurekomponente dreht. Dies sind in unserem Falle die Ester des *l*-Oxymethylen-camphers resp. des *l*-Campheryl-carbinols mit *d*-Bornylen-carbonsäure resp. *d*-Camphan-carbonsäure. Zum Vergleich ist noch die Rotationsdispersion dreier Ester, die aus im gleichen Sinne drehenden Komponenten dargestellt worden sind, aufgenommen worden. Es wurden die spezifischen Drehungen bestimmt für 6 Linien:

6563 Å, 6162 Å, 5893 Å, 5460,7 Å, 5150,6 Å, 4861 Å

Aus den abgelesenen Drehungswerten bestimmten wir die Konstanten der Rotationsdispersion:

Die Wellenlänge der Absorption, λ_0^2, aus allen 6 Werten[1]) und nach der Endgliederformel (H_C- und H_F-Linie) berechnet.

Die charakteristische Wellenlänge λ_α, sowohl auf Grund der Formel von *Drude* $\left([\alpha] = \frac{K_o}{\lambda^2 - \lambda_0^2};\ [\alpha]_F - [\alpha]_C = \frac{K_o}{\lambda_\alpha^2 - \lambda_0^2}\right)$ sowie nach der Gleichung $\lambda_\alpha = \sqrt{\frac{1}{\nu_\alpha^2}}$[2]), die auf der Dispersionsformel von *Stefan-Boltzmann* basiert.

Das Produkt der Rotationsdispersion, P.R.D.[3])

K_o, das Mass für den Absolutwert der Drehung aus der *Drude*'schen Formel berechnet.

Den Dispersionsquotient, $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$.

---

[1]) *Rupe*, A. **420**, 1 (1920). [2]) *Rupe* und *Akermann*, A. **420**, 14 (1919).

[3]) *Rupe*, A. **428**, 188 (1922). Es ist nicht recht verständlich, weshalb diese Konstanten in den neueren Werken über Stereochemie nicht berücksichtigt werden (mit Ausnahme von *Bruhat*: «Traité de Polarimétrie»). Streng genommen stimmen sie nur auf die eingliedrige Formel von *Drude*, aber innerhalb dieser Grenzen leisten sie uns schon lange sehr gute Dienste und erweisen sich als ungemein praktisch.

Tabelle A.

Abgelesene Drehungen α; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:							
trans-Form	0,8941	− 2,15°	− 2,63°	− 3,05°	− 3,99°	− 5,17°	− 6,43°
cis-Form	0,8936	− 3,94°	− 4,75°	− 5,51°	− 7,19°	− 9,34°	−11,54°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure-ester:							
trans-Form	0,8935	− 2,38°	− 2,84°	− 3,27°	− 4,19°	− 5,33°	− 6,41°
cis-Form	0,8933	− 2,98°	− 3,53°	− 4,03°	− 5,12°	− 6,44°	− 7,70°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	0,8941	+ 3,28°	+ 3,75°	+ 4,13°	+ 4,84°	+ 5,57°	+ 6,11°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	0,8934	+ 0,36°/5	+ 0,34°/5	+ 0,32°/5	+ 0,22°	+ 0,03°/5	− 0,20°
d-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	0,8939	+14,59°	+17,11°	+19,23°	+23,57°	+28,39°	+32,75°
d-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	0,8938	+ 3,87°	+ 4,50°	+ 5,02°	+ 6,10°	+ 7,29°	+ 8,35°
Hydrierungsprodukte von:							
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure:							
trans-Form	0,8935	− 4,55°	− 5,37°	− 6,11°	− 7,69°	− 9,58°	−11,37°
cis-Form	0,8937	− 3,43°	− 4,07°	− 4,64°	− 5,87°	− 7,36°	− 8,78°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure-ester:							
trans-Form	0,8931	− 1,92°	− 2,34°	− 2,71°	− 3,52°	− 4,49°	− 5,48°
cis-Form	0,8939	− 2,59°	− 3,06°	− 3,49°	− 4,44°	− 5,57°	− 6,67°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:							
Smp. 164° . . . . . daneben	0,8941	+ 1,26°	+ 1,40°	+ 1,50°	+ 1,65°	+ 1,74°/5	+ 1,75°
Smp. 159°	0,8938	+ 1,17°	+ 1,28°	+ 1,36°	+ 1,49°	+ 1,56°	+ 1,56°
l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure-ester	0,8938	− 3,86°	− 4,50°	− 5,05°	− 6,17°	− 7,46°	− 8,64°

Tabelle B.

Spezifische Drehungen [α]; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:						
trans-Form . .	− 24,05°	− 29,42°	− 34,11°	− 44,63°	− 57,82°	− 71,92°
cis-Form . . .	− 44,09°	− 53,16°	− 61,66°	− 80,46°	− 104,52°	− 129,14°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure-ester:						
trans-Form . .	− 26,64°	− 31,79°	− 36,60°	− 46,89°	− 59,65°	− 71,74°
cis-Form . . .	− 33,36°	− 39,52°	− 45,11°	− 57,32°	− 72,09°	− 86,20°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	+ 36,68°	+ 41,94°	+ 46,19°	+ 54,13°	+ 62,30°	+ 68,34°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 4,09°	+ 3,86°	+ 3,64°	+ 2,46°	+ 0,39°	− 2,24°
d-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . .	+ 163,22°	+ 191,41°	+ 215,13°	+ 263,68°	+ 317,60°	+ 366,37°
d-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure-ester	+ 43,30°	+ 50,35°	+ 56,16°	+ 68,25°	+ 81,56°	+ 93,42°
Hydrierungsprodukte von:						
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:						
trans-Form . .	− 50,92°	− 60,10°	− 68,38°	− 86,07°	− 107,22°	− 127,25°
cis-Form . . .	− 38,38°	− 45,54°	− 51,92°	− 65,68°	− 82,36°	− 98,24°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure-ester:						
trans-Form . .	− 21,50°	− 26,20°	− 30,34°	− 39,41°	− 50,27°	− 61,36°
cis-Form . . .	− 28,97°	− 34,23°	− 39,04°	− 49,67°	− 62,31°	− 74,62°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:						
Smp. 164°. . .	+ 14,09°	+ 15,66°	+ 16,78°	+ 18,45°	+ 19,52°	+ 19,57°
daneben Smp. 159°. . .	+ 13,09°	+ 14,32°	+ 15,22°	+ 16,67°	+ 17,45°	+ 17,45°
l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure-ester	− 43,19°	− 50,35°	− 56,50°	− 69,03°	− 83,46°	− 96,67°

Tabelle C.

Konstanten der Rotationsdispersion.

Körper	λ_0^2	λ_0^2 Endgliederf.	λ_α *Drude*	λ_α *Stefan-Boltzmann*	P.R.D.	K_o	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_C$ berechnet	$[\alpha]_F$ berechnet
l-Oxy-*d*-En:									
trans-Form	0,1383	0,1386	510,7	560,8	189,89	– 7,089	2,99	– 24,24	– 74,02
cis-Form	0,1364	0,1355	537,5	563,5	198,49	– 12,973	2,93	– 44,08	– 129,86
l-Oxy-*d*-An:									
trans-Form	0,1228	0,1214	551,9	567,1	193,40	– 8,196	2,69	– 26,62	– 72,22
cis-Form	0,1149	0,1135	559,9	594,8	189,76	– 10,496	2,58	– 33,23	– 86,43
l-Ol-*d*-En	0,0128	0,01103	706,3	738,9	79,78	15,391	1,86	+ 36,82	+ 68,85
l-Ol-*d*-An	0,3812	0,36192	615,1	278,1	379,75	0,0245	– 0,548	+ 0,49	– 0,17
d-Oxy-*d*-En	0,0802	0,08006	602,0	641,2	170,46	57,336	2,245	+ 163,56	+ 367,26
d-Ol-*d*-An	0,0687	0,06832	617,4	657,9	161,81	15,660	2,16	+ 43,25	+ 93,43
Hydr.									
l-Oxy-*d*-En:									
trans-Form	0,1031	0,1066	567,0	604,4	182,03	– 16,669	2,50	– 50,87	– 125,12
cis-Form	0,1124	0,1116	562,2	556,1	188,49	– 12,196	2,56	– 38,31	– 98,42
Hydr.									
l-Oxy-*d*-An									
trans-Form	0,1316	0,1314	542,6	573,2	196,88	– 6,491	2,85	– 21,70	– 62,01
cis-Form	0,1444	0,1121	560,4	595,7	189,57	– 9,111	2,58	– 28,81	– 74,77
Hydr.									
l-Ol-*d*-En:									
1. Kryst. (164°)	– 0,2387	– 0,26364	1233,7	1294,3	—	9,649	1,39	+ 14,41	+ 20,32
2. Kryst. (159°)	– 0,3038	– 0,34741	1391,8	2933,5	—	9,771	1,33	+ 13,30	+ 18,09
Hydr.									
l-Ol-*l*-En	0,0790	0,08112	601,3	641,3	169,04	– 15,164	2,24	– 43,12	– 96,42

Mittels K_o und λ_0^2 ist dann weiter $[\alpha]_C$ und $[\alpha]_F$ nach der *Drude*'schen Formel berechnet worden. Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Zahlen zeigt, dass mit Ausnahme des Falles *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Camphan-carbonsäure-ester nirgends eine ausgesprochene Anomalie auftritt. Beim Auftragen von $[\alpha]$ über λ zeigt der erwähnte Ester einen flachen Abfall gegen die kürzeren Wellen hin und schneidet bei ca. 5000 Å die Null-Linie. Weiterhin anomal, jedoch nicht in dem Masse, zeigt sich der rechtsdrehende Ester des *l*-Campheryl-carbinols mit *d*-Camphan-carbonsäure, durch Reduktion aus dem halb ungesättigten Bornylen-carbonsäure-ester gewonnen; seine Drehung steigt mit abnehmender Wellenlänge an, jedoch äusserst flach. Auch die entsprechende Kurve des *d*-Bornylen-carbonsäure-esters des *l*-Campheryl-carbinols steigt verhältnismässig schwach an; wogegen die Oxymethylen-campher-ester und deren Reduktionsprodukte normales Verhalten zeigen. Die Anomalie der erstgenannten Ester kommt noch besser zum Ausdruck, wenn wir $1/[\alpha]$ über λ^2 (nach *Lowry* und *Dixon*) auftragen, am deutlichsten aber bei der Aufzeichnung von $\log [\alpha] \cdot \lambda^2$ als Funktion von ν^2 [1]), was bei normaler Dispersion eine Gerade ergibt, während wir gebogene bis Zickzack-Linien erhalten. Und schliesslich, und das ist das Wichtigste, weisen auch die Konstanten der Rotationsdispersion für die erwähnten Campheryl-carbinol-ester auf eine relative Anomalie hin, weil sie aus der Reihe herausfallen (siehe Tabelle), wogegen die Oxymethylen-campher-ester wieder nichts Auffallendes zeigen, was für uns eine Überraschung bedeutete.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien. Die von uns benützten Ester stellen die möglichen Kombinationen der optischen Formen zweier Säuren und zweier Hydroxylverbindungen dar. Die Säuren sind: Bornylen-carbonsäure und Camphan-carbonsäure, die Hydroxylverbindungen: Oxymethylen-campher und Campheryl-carbinol. Den *l*-Campher gewannen wir aus dem sibirischen Fichtennadelöl[2]). Das *l*-Borneol reinigten wir über den sauren Phtalsäure-ester. Die Oxydation zum *l*-Campher führten wir durch in Eisessig mit Chromsäure[3]); wir haben dieses Verfahren als das beste erprobt. Der durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigte *l*-Campher ergab eine spez. Drehung $[\alpha]_D - 40{,}02^0$. Für *d*-Campher ist in der Literatur $[\alpha]_D + 42{,}1^0$ angegeben; wir selbst fanden für mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten *d*-Campher immer die Drehung $[\alpha]_D + 40{,}70^0$. Die Berechtigung, diesen *l*-Campher trotz dieser kleinen Drehungsdifferenz dennoch zu verwenden, gab uns der Umstand, dass die aus ihm dargestellte Campho-carbonsäure sich in ihrer Drehung — absolut genommen — nur noch um einige wenige Hundertstelgrade von derjenigen unterscheidet, die aus *d*-Campher dargestellt worden war.

---

[1]) *Bürki*, Helv. **7**, 166; 760 (1924).

[2]) Wir bezogen das Fichtennadelöl von der Firma *Schimmel & Co.*, Miltitz. Die Verseifung dieses Öles zum Bornyl-acetat wurde uns von der Firma *Siegfried & Co.* in Zofingen besorgt.

[3]) 1 Mol. Natriumdichromat, 4 Mol. Schwefelsäure, 270 g Wasser (10-proz. Chromsäurelösung).

Den Oxymethylen-campher stellten wir wieder nach dem alten Verfahren von *Claisen* dar unter Verwendung von Natrium, das früher einmal von uns[1]) ausgearbeitete Verfahren unter Verwendung von Natriumamid hat sich als nicht günstig erwiesen, da hierbei immer grosse Mengen Oxymethylen-campherimid entstehen. Zudem konnte bei der Darstellung des *l*-Oxymethylen-camphers das Reduktionsprodukt, bestehend aus *l*-drehendem *l*-Borneol und aus *d*-drehendem *l*-Isoborneol mit Chromsäure zum *l*-Campher oxydiert werden, der genau die gleiche spez. Drehung von $[\alpha]_D$ – 40,02° besass, wie der aus reinem *l*-Borneol gewonnene, somit ging hier gar kein Material verloren.

Campheryl-carbinol: *l*-Campheryl-carbinol und die (*d,l*)-Verbindung wurden bei dieser Gelegenheit zum ersten Male dargestellt. Die racemische Verbindung, aus reinem racemischem Campher erhalten, bildet wie die aktiven Formen ein farbloses Öl vom Sdp. 142° bei 11 mm Druck. Zu ihrer Charakterisierung wurde der Benzoesäure-ester dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung des Alkohols in Pyridin, sein Schmelzpunkt liegt bei 73°, also tiefer als der des Ester, welcher aus *d*-Campheryl-carbinol erhalten wurde (92°). Das Benzoat bildet weisse, feine Blättchen.

d,l-Campheryl-carbinol:

4,308 mg Subst. gaben 11,48 mg CO_2 und 3,78 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,47 H 9,96%
Gef. „ 72,68 „ 9,82%

Benzoesäure-ester des *d,l*-Campheryl-carbinols:

5,178 mg Subst. gaben 14,305 mg CO_2 und 3,675 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O_3$ Ber. C 75,48 H 7,75%
Gef. „ 75,35 „ 7,94%

Bornylen-carbonsäure wurde nach dem schönen Verfahren von *Bredt* dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass wir die Wasserabspaltung aus der Oxysäure indirekt vornahmen; wir spalteten aus der acetylierten Oxysäure Essigsäure ab[2]).

Die Camphan-carbonsäuren stellten wir aus den Bornylencarbonsäuren durch katalytische Hydrierung mit Nickel dar[3]).

Darstellung der Ester der Oxymethylen-campher.

Diese Ester erhielten wir durch Einwirkung von Säurechlorid auf eine Suspension von Natrium-oxymethylen-campher in Benzol. Diese Natriumverbindung fällt bei Zugabe einer 10-proz. Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu einer Lösung des frisch destillierten Oxymethylen-camphers in Äther als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Er wird abgenutscht, auf Ton gestrichen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die harte Masse wird in der Reibschale fein pulverisiert. Zu dem in der drei- bis vierfachen Menge Benzol suspendierten Natriumsalz wird unter Schütteln allmählich die berechnete Menge Säurechlorid zugetropft. (Die Säurechloride wurden erhalten aus den Säuren und Thionylchlorid,

[1]) *Rupe, Seiberth* und *Kussmaul*, Helv. **3**, 54 (1920).
[2]) Helv. **17**, 278ff. (1934). [3]) Loc. cit.

Abdestillieren des Thionylchlorid-Überschusses nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur und Destillation im Vakuum; Siedepunkt von Bornylen-carbonsäurechlorid 110—111°, von Camphan-carbonsäurechlorid 107—108° bei einem Druck von 11 mm.) Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur unter Calciumchlorid-Verschluss über Nacht stehen gelassen, darauf während ca. 3 Stunden für Bornylen-carbonsäure-ester, für die Camphan-carbonsäure-ester wegen ihrer langsameren Bildung 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, der Niederschlag mit Benzol gut ausgewaschen und die Benzollösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterbleibt ein zähes Öl, das beim Anreiben zu einer festen Masse erstarrt. Die Bornylen-carbonsäure-ester wurden aus Methylalkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert, die Camphancarbonsäure-ester aus wässrigem Äthylalkohol. Die reinen Körper bilden körnige Krystalle und lösen sich in Alkohol leicht, jedoch wesentlich schwerer als die feinkrystallinen Ester des Campherylcarbinols.

cis-trans-Isomerie: Wegen seiner extracyclischen Doppelbindung bildet der Oxymethylen-campher zwei cis-trans-isomere Ester. Schon *Claisen*[1]) hatte zwei Benzoate des Oxymethylencamphers isoliert. In einer neueren Arbeit[2]) ist das verschiedene Verhalten dieser beiden Körper untersucht worden. Es wurde gezeigt, dass das leichter entstehende Benzoat vom höheren Schmelzpunkt (120°) und der geringeren spez. Drehung (140,68°) als schwerer reduzierbarer Körper die trans-Verbindung darstellt, dass umgekehrt die tiefer schmelzende, nur bei niedereren Temperaturen entstehende Form mit der höheren Drehung (161,89°) der cis-Reihe angehört. In einigen Fällen ist auch bei unseren Estern das Auftreten solcher stereoisomerer Formen zu konstatieren, obwohl wir nicht spezielle Vorsichtsmassnahmen bei der Darstellung, wie Einhaltung tiefer Temperaturen, getroffen haben. In den meisten Fällen jedoch blieb, wie zu erwarten, diese Erscheinung aus; sicher dürfen wir annehmen, dass dort, wo nur eine Form entstanden ist, diese die beständige Verbindung, also das trans-Isomere darstellt. Wenn wir aber zwei Körper erhalten, so stehen wir vor der Frage, welchem die cis- und welchem die trans-Form zukommt. Ein Kriterium dürfte das Verhalten der Ester bei der katalytischen Reduktion sein. Die cis-Verbindungen sind als die energiereicheren leichter hydrierbar. Im Falle des *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-esters mussten wir beide Formen unter Druck hydrieren; wir können hier also keine Entscheidung für Cis oder Trans treffen.

---

[1]) A. **281**, 372 (1894).

[2]) *Rupe* und *Lenzlinger*, Helv. **18**, 255 (1935).

Dagegen im Falle *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester zeigt die höher schmelzende Form (143,5°) sich insofern leichter reduzierbar, als sie wenigstens die Hälfte des zur vollständigen Reduktion notwendigen Wasserstoffes schon unter Normaldruck aufnimmt, während die Substanz vom Smp. 113,5° überhaupt nur unter Überdruck reagiert. Am deutlichsten ist die Unterscheidung im Falle des *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-esters, wo die höher schmelzende Form unter Normaldruck glatt reduziert wird, die andere dagegen nur unter 80 Atmosphären. Somit dürfen wir gemäss diesem Verhalten die höher schmelzenden Formen der cis-Reihe als der energiereicheren zuordnen; also im Gegensatz zu den Benzoesäure-estern, wo umgekehrt die tiefer schmelzende die cis-Form darstellt.

Ein weiteres Kriterium dafür, dass die höher schmelzenden Verbindungen — die übrigens immer als leichter in Alkohol löslich sich in den Mutterlaugen finden — die cis-Verbindungen sind, dürfte folgendes sein: wenn wir die Schmelzpunkte der einzelnen Ester betrachten, so fällt auf, dass die einander chemisch entsprechenden Verbindungen alle um eine mittlere Lage gruppiert sind. Nehmen wir das arithmetische Mittel aus den Schmelzpunkten der Ester der verschiedenen Gruppen (wir können ihn als den „mittleren Schmelzpunkt" bezeichnen), so finden wir, dass nur Abweichungen von wenigen Graden zwischen den wirklichen Schmelzpunkten und diesem Mittelwert vorhanden sind. So liegt der Mittelwert für die Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester bei 157°, für die Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-ester bei 112° (siehe die Schmelzpunktstabelle bei den betreffenden Estern [1])). Nehmen wir nun auch den mittleren Schmelzpunkt für die Oxymethylen-campher-Verbindungen, aber ohne dabei die Schmelzpunkte der Ester zu berücksichtigen, die in cis-trans-isomeren Formen auftreten. Wir bestimmen ihn für die Bornylen-carbonsäure-Reihe zu

$$^1/_3 \cdot (119{,}5^0 + 131{,}5^0 + 110{,}5^0) = \text{ca. } 120^0.$$

Von den beiden isomeren *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-estern reiht sich der tiefer schmelzende (Smp. 113,5°) gut ein, während die andere Form mit dem Smp. 143,5° stark aus der Reihe fällt. Gleich verfahren wir für die Camphan-carbonsäure-ester. Zu ihrem mittleren Smp. von 152,5° (siehe Tabelle [2])) passen wieder die niedriger schmelzenden Isomeren (Smp. 147° resp. 147,5°); hingegen sondern sich die beiden anderen Ester mit den Schmelzpunkten 163° resp. 164° deutlich ab. Da nun, wie schon oben gesagt, im Falle des Entstehens nur einer Form die stabile Verbindung (trans) sich gebildet hat, dürfen wir behaupten, dass im Falle des Auftretens zweier Isomerer diejenige Form die trans-Verbindung

[1]) Siehe S. 722 u. 723. [2]) Siehe S. 720.

darstellt, die sich mit ihrem Schmelzpunkt in den „mittleren Schmelzpunkt" einordnen lässt. Wir sind wiederum zu dem Ergebnis gelangt, dass die höher schmelzenden Isomeren die cis-Verbindungen darstellen.

Ein dritter Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme ergibt sich aus den optischen Daten. Im optischen Teile unserer Arbeit wird nirgends die von uns als cis-Verbindung erkannte Form erwähnt. Beim Berechnen der Teilbeträge A, B usw. haben wir sie zwar auch berücksichtigt und erhielten z.B. im Falle: Oxymethylen-campher-Bornylen-carbonsäure-ester vier verschiedene Werte für A resp. B (durch verschiedene Kombinationen von A + B resp. — A + B). Es erwies sich aber nur *ein* Wert als brauchbar, und zwar derjenige, der aus den beiden niedrig schmelzenden Estern + A + B resp. — A + B berechnet worden war. Es scheint aus unseren Versuchen hervorzugehen, dass bei der Berechnung sich nur die Drehwerte von trans-Verbindungen mit solchen von trans-Verbindungen kombinieren lassen; es ergibt sich auch hier wieder: die höher schmelzenden Ester stellen die cis-Verbindungen dar.

Schmelzpunkte der Bornylen-carbonsäure-ester:

d-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester	Smp. 119,5°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester	„ 131,5°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester:	
trans-Form	„ 113,5°
cis-Form	„ 143,5°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester	„ 110,5°

Schmelzpunkte der Camphan-carbonsäure-ester:

d-Oxymethylen-campher-*d*-Camphan-carbonsäure-ester:	
trans-Form	Smp. 147,5°
cis-Form	„ 163,5°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Camphan-carbonsäure-ester	„ 155,5°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Camphan-carbonsäure-ester:	
trans-Form	„ 147°
cis-Form	„ 164°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Camphan-carbonsäure-ester	„ 150,5°

Analysen.

1. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   4,149 mg Subst. gaben 11,70 mg CO_2 und 3,275 mg H_2O
   $C_{22}H_{30}O_3$ Ber. C 77,14 H 8,84%
   Gef. „ 76,94 „ 8,83%
2. *d*-Oxymethylen-campher – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   4,368 mg Subst. gaben 12,31 mg CO_2 und 3,47 mg H_2O
   $C_{22}H_{30}O_3$ Ber. C 77,14 H 8,84%
   Gef. „ 76,85 „ 8,93%
3. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester, trans-Form:
   4,388 mg Subst. gaben 12,385 mg CO_2 und 3,585 mg H_2O
   $C_{22}H_{30}O_3$ Ber. C 77,14 H 8,84%
   Gef. „ 76,98 „ 9,14%

4. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester, cis-Form:
4,435 mg Subst. gaben 12,525 mg CO_2 und 3,575 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$ Ber. C 77,14 H 8,84%
Gef. „ 77,02 „ 9,02%

5. *d,l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,865 mg Subst. gaben 13,72 mg CO_2 und 3,95 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$ Ber. C 77,14 H 8,84%
Gef. „ 76,91 „ 9,08%

6. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, trans-Form:
4,571 mg Subst. gaben 12,86 mg CO_2 und 3,875 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,73 „ 9,48%

7. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, cis-Form:
5,209 mg Subst. gaben 14,675 mg CO_2 und 4,345 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,84 „ 9,33%

8. *d*-Oxymethylen-campher – *d,l*-Camphan-carbonsäure-ester:
4,980 mg Subst. gaben 13,95 mg CO_2 und 4,07 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,40 „ 9,14%

9. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, trans-Form:
4,236 mg Subst. gaben 11,88 mg CO_2 und 3,455 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,49 „ 9,13%

10. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, cis-Form:
4,188 mg Subst. gaben 11,80 mg CO_2 und 3,495 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,84 „ 9,34%

11. *d,l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
5,215 mg Subst. gaben 14,63 mg CO_2 und 4,465 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,55 „ 9,58%

Polarisationen.

Bornylen-carbonsäure-ester des Oxymethylen-camphers; M = $C_{22}H_{30}O_3$ = 342,23 g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8940	+19,27°	+215,54°	+737,67°
d-Oxymethylen-campher + *d,l*-Bornylen-carbonsäure	0,8935	+ 9,32°	+104,31°	+356,98°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure:				
trans-Form	0,8941	– 3,05°	– 34,11°	–116,74°
cis-Form	0,8936	– 5,51°	– 61,66°	–211,02°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8922	+ 8,14°	+ 91,23°	+312,22°

Camphan-carbonsäure-ester des Oxymethylen-camphers; M = $C_{22}H_{32}O_3$ = 344,25 g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure:				
trans-Form	0,8936	+14,71°	+164,62°	+566,70°
cis-Form	0,8939	+12,86°	+143,86°	+495,26°
d-Oxymethylen-campher + *d,l*-Camphan-carbonsäure	0,8936	+ 8,98°	+100,50°	+345,95°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure:				
trans-Form	0,8935	− 3,27°	− 36,60°	−125,99°
cis-Form	0,8933	− 4,03°	− 45,11°	−155,31°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure	0,8932	+ 6,85°	+ 76,69°	+264,01°

Darstellung der Ester der Campheryl-carbinole.

Zu diesen Estern gelangten wir, indem wir zu dem in der 1½-fachen Menge Pyridin gelösten Campheryl-carbinol die berechnete Menge Säurechlorid portionenweise unter Schütteln und Kühlen gaben. Bei Zimmertemperatur wurde unter Calciumchlorid-Verschluss über Nacht stehen gelassen und darauf auf dem Wasserbade während 4 Stunden erhitzt. Mit Eiswasser versetzt, schied sich der Ester als ein Öl ab, das in einigen Fällen schon zur Krystallisation kam. Dies wurde mit Äther extrahiert und mit verdünnter Salzsäure mehrmals gut durchgeschüttelt zur Entfernung des Pyridins. Nach der Neutralisation mit Bicarbonatlösung und dem Trocknen mit Magnesiumsulfat blieb nach dem Abdestillieren des Äthers eine halbfeste Masse zurück, die beim Evakuieren erstarrte. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol erhielten wir die Ester rein. Dabei bieten die Bornylen-carbonsäure-ester anfänglich ziemliche Schwierigkeiten, da sie leicht ölig ausfallen, wenn sie noch nicht ganz rein sind; im Gegensatz zu den leicht krystallisierenden Camphan-carbonsäure-estern.

Schmelzpunkte der Bornylen-carbonsäure-ester.

d-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . Smp. 110°
d-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . „ 114°
l-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . „ 114°
l-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . „ 114°
l-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . „ 110°
d,l-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . . „ 110°
d,l-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . „ 112°

Schmelzpunkte der Camphan-carbonsäure-ester.

d-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester . . . . . Smp. 157,5°
d-Campheryl-carbinol – *d,l*-Camphan-carbonsäure-ester . . . . . „ 158°
l-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester . . . . . „ 160°
d,l-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester . . . . . „ 152°
d,l-Campheryl-carbinol – *l*-Camphan-carbonsäure-ester . . . . . „ 158°

Analysen.

1. *d*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,022 mg Subst. gaben 11,305 mg CO_2 und 3,45 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,66 „ 9,59%

2. *d*-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
5,238 mg Subst. gaben 14,71 mg CO_2 und 4,46 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,60 „ 9,52%

3. *l*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,837 mg Subst. gaben 13,59 mg CO_2 und 4,155 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,63 „ 9,61%

4. *l*-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,869 mg Subst. gaben 13,67 mg CO_2 und 4,15 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,58 „ 9,54%

5. *l*-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,885 mg Subst. gaben 13,735 mg CO_2 und 4,012 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,67 „ 9,19%

6. *d,l*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
5,060 mg Subst. gaben 14,215 mg CO_2 und 4,29 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,62 „ 9,49%

7. *d,l*-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,963 mg Subst. gaben 13,94 mg CO_2 und 4,29 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$ Ber. C 76,69 H 9,37%
Gef. „ 76,59 „ 9,51%

8. *d*-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
4,662 mg Subst. gaben 13,00 mg CO_2 und 4,175 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,05 „ 10,02%

9. *d*-Campheryl-carbinol – *d,l*-Camphan-carbonsäure-ester:
4,488 mg Subst. gaben 12,55 mg CO_2 und 4,01 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,25 „ 9,99%

10. *l*-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
3,918 mg Subst. gaben 10,915 mg CO_2 und 3,53 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 75,98 „ 10,11%

11. *d,l*-Campheryl-carbinol – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:

4,841 mg Subst. gaben 13,50 mg CO_2 und 4,29 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%

Gef. „ 76,05 „ 9,92%

12. *d,l*-Campheryl-carbinol – *l*-Camphan-carbonsäure-ester:

4,792 mg Subst. gaben 13,37 mg CO_2 und 4,31 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%

Gef. „ 76,11 „ 10,07%

Polarisationen.

Bornylen-carbonsäure-ester des Campheryl-carbinols; $M = C_{22}H_{32}O_3 = 344{,}25$ g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8940	+7,95°	+88,93°	+306,13°
d-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure	0,8940	+2,65°	+28,63°	+ 98,58°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8941	+4,13°	+46,19°	+159,01°
l-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure	0,8938	−2,32°	−25,96°	− 89,36°
l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure	0,8937	−8,05°	−90,08°	−310,09°
d,l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8940	+6,45°	+72,15°	+248,36°
d,l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure	0,8939	−6,34°	−70,93°	−244,16°

Camphan-carbonsäure-ester des Campheryl-carbinols; $M = C_{22}H_{34}O_3 = 346{,}27$ g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure	0,8938	+5,00°	+55,94°	+193,70°
d-Campheryl-carbinol + *d,l*-Camphan-carbonsäure	0,8940	+2,31°	+25,84°	+ 89,47°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure	0,8934	+0,32°	+ 3,64°	+ 12,60°
d,l-Campheryl-carbinol + *d*-Camphan-carbonsäure	0,8936	+2,54°	+28,42°	+ 98,42°
d,l-Campheryl-carbinol + *l*-Camphan-carbonsäure	0,8939	−2,79°	−31,22°	−108,09°

Reduktion der Ester der Oxymethylen-campher.

Wir versuchten zunächst, die Hydrierung mit Nickel als Katalysator durchzuführen. Auf diese Weise behandelten wir die Ester des *d*-Oxymethylen-camphers mit *d,l*-Bornylen-carbonsäure sowie mit *d,l*-Camphan-carbonsäure. 9,5 g des doppelt ungesättigten Esters wurden gelöst in 250 cm³ Alkohol + 30 cm³ Wasser. Unter

dem Einfluss von 25 g Nickelkatalysator wurden im Verlauf von 6 Stunden 1,6 Liter Wasserstoff aufgenommen. Die Reaktion war dann noch nicht zum Stillstand gekommen, immerhin verlief die Wasserstoffaufnahme schon ziemlich träge, und da bereits 250 cm^3 Wasserstoff zu viel aufgenommen waren, brachen wir den Versuch hier ab, filtrierten vom Katalysator und dampften die alkoholische Lösung ein. Der abdestillierende Alkohol hatte einen stark campherartigen Geruch; durch Wasserzugabe wurde aus ihm ein Öl ausgefällt. Der Rückstand von der Destillation, ein grünliches Öl, wurde nicht fest; es wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Nickelions, das die Grünfärbung veranlasst, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Mit Bicarbonatlösung wurde darauf wieder neutralisiert, die Ätherlösung getrocknet und wiederum eingedampft. Abermals blieb eine geringe Menge eines stark riechenden Öls zurück, die den angewandten 9,5 g unreduzierten Esters niemals entsprechen konnte. Daraus konnten schliesslich durch langwierige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol 0,5 g eines festen, weissen Körpers vom Smp. 174° isoliert werden. Beim Ansäuren der obenerwähnten, zur Neutralisation der Ätherlösung verwendeten Bicarbonatlösung fiel ein saurer Anteil aus. Es hat also bei der Hydrierung eine tief greifende Zersetzung des Oxymethylen-campher-Esters stattgefunden. Dieses Resultat ist nicht verwunderlich, wenn man das Verhalten des Oxymethylen-campher-benzoates bei der Reduktion unter Anwendung von Nickelkatalysator betrachtet[1]). Der stark riechende, mit Alkohol flüchtige Körper war also Methylen-campher resp. Methyl-campher, das Spaltprodukt aus der Hydroxylkomponente (siehe die Gleichungen auf Seite 706).

Der Camphan-carbonsäure-Oxymethylen-campher-ester zeigte bei der Reduktion das gleiche Verhalten; auch hier hatte eine Zersetzung stattgefunden; dieser Rückstand zeigte sich aber in Schmelzpunkt und Drehung dem Ausgangsmaterial gleich, es ist also der grösste Teil des Oxymethylen-campher-esters aufgespalten worden, oder dann blieb er von Wasserstoff unangegriffen. Auch beim erstgenannten Reduktionsversuch (Oxymethylen-campher-Bornylen-carbonsäure-ester) ist das erhaltene Produkt nicht der gewünschte reduzierte Ester.

Somit war es angezeigt, auf anderem Wege die Reduktion zu versuchen. Wir wählten analoge Arbeitsbedingungen, wie sie zur Hydrierung der Benzoesäure-ester des Oxymethylen-camphers angewandt worden waren[2]). In absolutem Alkohol wurden die Ester gelöst und mit Palladiumschwarz als Katalysator (aus 1 g Palladiumchlorid für 8—10 g Ester) reduziert. Nach beendigter Reduktion wurde die alkoholische Lösung abgedampft, wobei der hydrierte Ester als krystalline Masse zurückblieb. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wurden die Körper als weisse Krystalle rein erhalten. Niemals zeigte sich ein Anzeichen dafür, dass eine zweite (bei den doppelt ungesättigten Estern gar eine dritte und vierte, theoretisch mögliche) isomere Form entstanden war.

Bei der Reduktion unterschieden sich die Ester insofern, als einige von ihnen erst unter Überdruck Wasserstoff aufnahmen. Unter Normaldruck liessen sich hydrieren: *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester; *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Camphan-carbonsäure-ester vom Smp. 163,5°; *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester vom Smp. 143,5° nahm die Hälfte des zur vollständigen Reduktion

[1]) *Rupe* und *Lenzlinger*, Helv. **18**, 260 (1935). [2]) Loc. cit.

benötigten Wasserstoffes auf, dann blieb die Reduktion stehen. In diesem Falle, sowie in allen anderen, führten wir die Reduktion unter Überdruck aus, wobei 60—80 Atmosphären genügten.

Schmelzpunkte der Reduktionsprodukte von:

d-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . . Smp. 179°
l-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
trans-Form . . . . . „ 182°
cis-Form . . . . . „ 179,5°
d,l-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester . . . „ 180°
d-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
trans-Form . . . . . „ 165°
cis-Form . . . . . „ 167°
l-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
trans-Form . . . . . „ 142°
cis-Form . . . . . „ 168°
d,l-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester . . . „ 161°

Analysen.

Reduktionsprodukte von:

1. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,154 mg Subst. gaben 14,375 mg CO_2 und 4,50 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,07 „ 9,77%

2. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester, trans-Form:
4,166 mg Subst. gaben 11,67 mg CO_2 und 3,665 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,40 „ 9,84%

3. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester, cis-Form:
4,450 mg Subst. gaben 12,445 mg CO_2 und 3,84 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,27 „ 9,65%

4. *d,l*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
4,180 mg Subst. gaben 11,72 mg CO_2 und 3,745 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,47 „ 10,02%

5. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, trans-Form:
4,291 mg Subst. gaben 11,995 mg CO_2 und 3,875 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,24 „ 10,10%

6. *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, cis-Form:
4,409 mg Subst. gaben 12,33 mg CO_2 und 3,82 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,27 „ 9,69%

7. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, trans-Form:
4,524 mg Subst. gaben 12,67 mg CO_2 und 3,94 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,38 „ 9,74%

8. *l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester, cis-Form:
4,740 mg Subst. gaben 13,28 mg CO_2 und 4,18 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,41 „ 9,87%

9. *d,l*-Oxymethylen-campher – *d*-Camphan-carbonsäure-ester:
3,966 mg Subst. gaben 11,125 mg CO_2 und 3,465 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
Gef. „ 76,50 „ 9,77%

Polarisationen.

Hydrierungsprodukte der Bornylen- und der Camphan-carbonsäure-ester des Oxymethylen-camphers.
$M = C_{22}H_{34}O_3 = 346{,}27$ g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

Reduktionsprodukte von	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8937	+9,26°	+103,61°	+358,78°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure:				
trans-Form	0,8935	−6,11°	− 68,38°	−236,79°
cis-Form	0,8937	−4,64°	− 51,92°	−179,78°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8937	+2,73°	+ 30,55°	+105,77°
d-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure:				
trans-Form	0,8933	+6,04°	+ 67,61°	+234,13°
cis-Form	0,8941	+9,49°	+106,14°	+367,53°
l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure:				
trans-Form	0,8931	−2,71°	− 30,34°	−105,07°
cis-Form	0,8939	−3,49°	− 39,04°	−135,19°
d,l-Oxymethylen-campher + *d*-Camphan-carbonsäure	0,8940	+3,85°	+ 43,07°	+149,12°

Reduktion der Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-ester.

Durch katalytische Reduktion der Bornylen-carbonsäure-ester gelangten wir zu Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-estern. Da durch die Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, sollten der Theorie nach zwei Formen entstehen. In keinem der Fälle ist es uns jedoch gelungen, zwei Formen nachzuweisen. Wenn auch aus den Mutterlaugen ein um ein Geringes tiefer schmelzendes Produkt isoliert werden konnte, so war dessen Drehung trotzdem so nahe an der des erstgefassten Körpers, dass es nicht als isomere Form in Betracht kommen kann.

Hydriert wurde in verdünntem Alkohol, unter Verwendung von 30 g Nickelkatalysator auf 10 g Substanz. Mengen von ca. 15 g Ester waren im Verlauf von zwei Stunden vollständig reduziert.

Nach beendigter Reduktion wurde vom Katalysator abfiltriert, dieser gut ausgewaschen, und aus der Lösung der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Es blieben feste, weisse Produkte zurück, deren Schmelzpunkte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol meist nicht mehr wesentlich verändert wurden.

Schmelzpunkte der Reduktionsprodukte von:

d-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	Smp.	163,5°
d-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester	„	167°
daneben auch	„	162°
l-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester	„	164°
daneben auch	„	159°
l-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester	„	166,5°
l-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester	„	163,5°
d,l-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure	„	172°
daneben auch	„	169°
d,l-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester	„	162,5°

Analysen.

Reduktionsprodukte von:

1. *d*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   4,168 mg Subst. gaben 11,61 mg CO_2 und 3,74 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 75,97 „ 10,04%

2. *d*-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   5,143 mg Subst. gaben 14,385 mg CO_2 und 4,59 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,28 „ 9,98%

3. *l*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   4,742 mg Subst. gaben 13,22 mg CO_2 und 4,295 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,03 „ 10,13%

4. *l*-Campheryl-carbinol – *d,l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   5,327 mg Subst. gaben 14,915 mg CO_2 und 4,735 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,36 „ 9,94%

5. *l*-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   5,075 mg Subst. gaben 14,165 mg CO_2 und 4,53 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,12 „ 9,98%

6. *d,l*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   4,896 mg Subst. gaben 13,71 mg CO_2 und 4,45 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,38 „ 10,17%

7. *d,l*-Campheryl-carbinol – *l*-Bornylen-carbonsäure-ester:
   5,655 mg Subst. gaben 15,81 mg CO_2 und 5,10 mg H_2O
   $C_{22}H_{34}O_3$ Ber. C 76,24 H 9,90%
   Gef. „ 76,25 „ 10,09%

Polarisationen.

Hydrierungsprodukte der Bornylen-carbonsäure-ester des Campheryl-carbinols; $M = C_{22}H_{34}O_3 = 346{,}27$ g; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

Reduktionsprodukte von	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure	0,8935	+4,86°	+54,39°	+188,35°
d-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure, Smp. 167°	0,8939	+2,17°	+24,28°	+ 84,06°
daneben: Smp. 162°	0,8935	+1,90°	+21,26°	+ 73,63°
l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure, Smp. 164°	0,8941	+1,50°	+16,78°	+ 58,09°
daneben: Smp. 159°	0,8938	+1,36°	+15,22°	+ 52,69°
l-Campheryl-carbinol + *d,l*-Bornylen-carbonsäure	0,8939	−1,91°	−21,37°	− 73,99°
l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure	0,8938	−5,04°	−56,39°	−195,25°
d,l-Campheryl-carbinol + *d*-Bornylen-carbonsäure, Smp. 172°	0,8940	+3,43°	+38,37°	+132,85°
daneben Smp. 169°	0,8938	+3,47°	+38,82°	+134,43°
d,l-Campheryl-carbinol + *l*-Bornylen-carbonsäure	0,8932	−3,34°	−37,39°	−129,48°

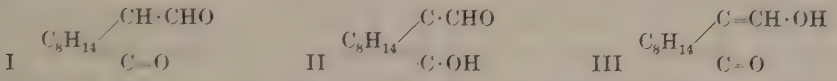
Die Beständigkeit der von uns dargestellten Körper scheint ziemlich gross zu sein. Beim Aufbewahren der gut gereinigten Produkte zeigt sich bis jetzt nach Jahresfrist keinerlei Zersetzungserscheinung. Auch ist die Drehung in allen Fällen, in welchen sie nach ungefähr einem halben Jahr nachgeprüft wurde, die gleiche geblieben.

Über die Krystallform unserer Ester kann nicht viel ausgesagt werden; höchstens dass die Oxymethylen-campher-ester im allgemeinen eher grobkrystallin sind gegenüber den Campheryl-carbinol-estern, die in federartig verzweigten, feinen Kryställchen aus den Lösungen sich abscheiden. Beim Betrachten einer eben auskrystallisierenden Lösung unter dem Mikroskop zeigen die Campheryl-carbinol-ester, die durch Reduktion aus Oxymethylen-campher-estern entstanden sind, ein Bild, das dem der unreduzierten Oxymethylen-campher-ester ähnlich sieht; wie diese bilden die reduzierten Ester ziemlich massiv gebaute sechsseitige Sternchen, im Gegensatz zu den übrigen, feingebauten Campheryl-carbinol-estern. Also auch hier zeigt sich das typisch verschiedene Verhalten der Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester, je nachdem sie aus Oxymethylen-campher- oder aus Campheryl-carbinol-estern entstanden sind (cf. ihre Molekulardrehungen, Tabelle V, S. 708, oder die Rotationsdispersion der untersuchten Ester, wo sämtliche Oxymethylen-campher-ester und deren Reduktionsprodukte ein normales

Verhalten zeigen, im Gegensatz zur Anomalie der Campheryl-carbinol-ester, Tabelle C, S. 715).

Mutarotation der Oxymethylen-campher.

Die Mutarotation des Oxymethylen-camphers in Lösung ist bedingt durch die Möglichkeit der Existenz dreier tautomerer Formen:



Nach *Baxa Kartar Singh* und *Bhutnath Bhaduri*[1]) ist die Ketoform I in Benzol nicht beständig. Mit der Zeit lagert sie sich um zugunsten einer der Enolformen II oder III; doch machen diese Autoren keine Angaben darüber, welche wirklich vorhanden ist. Für unsere Berechnung sollten wir die Drehung einer 10-proz. Benzollösung der Oxymethylenform haben; denn von dieser leiten sich unsere Ester ab. Wir nehmen nun die Enddrehung als die für uns in Betracht kommende Drehung an, obwohl bis jetzt nicht bewiesen werden kann, dass es diese Enolform (III) ist, welche uns die Enddrehung liefert.

Bei der Untersuchung des *l*-Oxymethylen-camphers auf seine Drehung hin zeigte sich, dass die Drehungsänderung so rasch vor sich geht, dass niemals zwei Ablesungen dieselben Werte ergeben.

Zeit	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	
Diese Ablesungen folgten unmittelbar aufeinander; leider wurde eine genaue Zeitangabe nicht gemacht, da eine solche Schnelligkeit des Abfalles nicht erwartet wurde.	−13,11°	−146,86°	
	−13,06°	−146,30°	
	−12,99°	−145,51°	
	−12,94°	−144,35°	$d_4^{20} = 0{,}8927$
0 Sek.	−12,60°	−141,14°	
nach 20 Min.	−11,51°	−128,95°	
30 „	−11,05°	−123,87°	
5/4 Stunden	− 9,54°	−106,87°	
7/4 „	− 8,90°	− 99,70°	
2¹/4 „	− 8,49°	− 95,00°	
16 „ (Tags darauf)	− 7,58°	− 84,91°	

Der letzte Zahlenwert der Tabelle kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da sich die Substanz während der ganzen Zeit im Polarisationsrohr befand. Trotz der guten Abdichtung ist wohl nicht zu vermeiden, dass während einer so grossen Zeitspanne, wenn auch nur geringe Konzentrationsänderungen, sei es durch Verdampfung, sei es durch Auskrystallisation eintreten.

[1]) C. **1931**, I, 1752.

Wir wollten diese Verhältnisse noch genauer studieren am *d*-Oxymethylen-campher, der uns in beträchtlichen Mengen zur Verfügung stand. Schon vor längerer Zeit dargestellt, wurde er kurz vor dem Versuch nochmals im Vakuum destilliert. Wir wogen 10 g ab und gaben dazu die zu einer 10-proz. Lösung nötige Menge Benzol (100 cm³ mit einer Pipette, den Rest mittels Bürette). Die Lösung wurde mit einem Kork gut verschlossen im Thermostaten bei 20° C aufbewahrt. Die einzelnen Proben wurden mit einer Pipette entnommen und im Dezimeterrohr polarisiert. Im Gegensatz zu der vorher erwähnten Versuchsreihe wurde also für jede Bestimmung eine frische Probe gezogen.

Zeit	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	
— (Beginn des Lösungsvorganges)	—	—	$d_4^{20} = 0{,}8929$
30 Min.	14,33°	160,49°	
60 „	14,29°	160,04°	
120 „	14,20°	159,03°	
180 „	14,14°	158,36°	
240 „	14,05°	157,37°	
300 „	13,89°	155,56° a)	
360 „	13,85°	155,11° b)	
420 „	13,76°	154,11° c)	
nach 22 Stunden	11,70°	131,04° d)	
„ 26 „	10,70°	119,83° e)	
„ 3 Tagen	7,00°	78,40° f)	

Es zeigt sich also, dass die *d*-Form eine längere Reaktionszeit zur Umlagerung brauchte als ihr Antipode; das Tempo der Umlagerung beschleunigte sich mit dem Alter der Lösung. Eine überraschende Tatsache zeigte sich darin, dass von einem bestimmten Zeitpunkt an die Proben, wenn sie einmal im Polarisationsrohr sind, sich rascher umlagern. Im Durchschnitt brauchten wir für die Ablesungen einer Serie ca. 5 Minuten. Von der 6. Stunde an ist schon während dieser 5 Minuten ein deutlicher Drehungsabfall zu konstatieren, so dass wir die gleichen Proben von nun an auch längere Zeit hindurch beobachteten (Tab. S. 732).

Nach den obigen Autoren[1]) ist die Konstante der Umlagerungsgeschwindigkeit für (+) wie (−) Oxymethylen-campher dieselbe. Das verschiedene Verhalten, wie wir es bei unseren Versuchen gefunden haben, muss also anders erklärt werden. Prinzipiell ist es ja dasselbe, nur fängt die *d*-Form erst nach einiger Zeit und nur unter bestimmten Bedingungen, die wir noch nicht kennen, an, sich rasch umzulagern. Eine Katalyse durch Kautschuk kommt nicht in Frage, da das Gefäss, das die Lösung enthielt, nicht mit einem Gummistopfen verschlossen war und unser Polarisationsrohr mit Glasschliffen versehen ist. Wir können nur sagen, dass die Bedingungen, unter denen die polarime-

[1]) C. **1931**, I, 1751.

trischen Untersuchungen ausgeführt wurden, bei beiden Substanzen vollkommen gleiche waren.

	Zeit	α_D^{20}
Probe a)	00 Min.	13,89°
(300 Min.)	5 „	13,87°
	10 „	13,84°
	15 „	13,78°
	20 „	13,68°
	30 „	13,58°
Probe b)	00 „	13,85°
(360 Min.)	5 „	13,84°
	15 „	13,80°
	20 „	13,79°
Probe c)	00 „	13,76°
(420 Min.)	15 „	13,70°
Probe d)	00 „	11,70°
(ca. 22 h)	12 „	11,26°
	13 „	11,20°
	15 „	11,06°
	20 „	10,90°
	25 „	10,63°
	30 „	10,43°
	35 „	10,26°
	40 „	10,07°
	45 „	9,88°
	50 „	9,79°
	60 „	9,46°

	Zeit	α_D^{20}
Probe d)	65 Min.	9,36°
(Forts.)	70 „	9,26°
	80 „	9,04°
	90 „	8,85°
	100 „	8,67°
	120 „	8,38°
	140 „	8,13°
	205 „	7,59°
	245 „	7,38°
	265 „	7,32°
	275 „	7,29°
Probe e)	00 „	10,70°
(ca. 26 h)	5 „	10,53°
	10 „	10,28°
	15 „	9,98°
	22 „	9,72°
	26 „	9,57°
	30 „	9,41°
	35 „	9,15°
Probe f)	00 „	7,00°
(3 Tage)	5 „	7,00°
	10 „	7,00°
	20 „	7,00°

Verseifung von hydrierten Estern.

Wie *Rupe* und *Lenzlinger*[1]) durch Verseifung der beiden Campheryl-carbinol-benzoate zu den beiden diastereo-isomeren Formen des Alkohols gelangten, sollten auch wir durch Verseifung unserer Campheryl-carbinol-Camphan-carbonsäure-ester die entsprechenden Formen der Camphan-carbonsäure erhalten. Leider haben wir die Hydrierungsprodukte meist nur in kleinen Mengen dargestellt, so dass wir nur in zwei Fällen, in denen eine Untersuchung von Interesse war, genügend Material hatten, um die Verseifung und die optische Untersuchung der Säure durchführen zu können.

5 g Ester wurden mit 50 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung während 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Mit Wasserdampf wurden darauf der Methylalkohol und der Methylen-

[1]) Helv. **18**, 255 ff. (1935).

campher abgeblasen; letzterer entsteht immer bei alkalischer Verseifung der Campheryl-carbinol-ester an Stelle des Alkohols infolge von intramolekularer Wasserabspaltung. Der alkalische Rückstand wurde zur Reinigung ausgeäthert, im wässrigen Anteil der Äther auf dem Wasserbade verjagt und darauf unter Kühlung die Säure mittels Salzsäure gefällt und abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol wurde die Camphan-carbonsäure rein erhalten.

Der synthetische *d*-Campheryl-carbinol–*d*-Camphan-carbonsäure-ester hat die spezifische Drehung von + 55,94° und den Smp. 157,5°; der gleiche Ester, aber durch Reduktion von *d*-Campheryl-carbinol–*d*-Bornylen-carbonsäure-ester gewonnen, dreht + 54,39° (also praktisch gleich wie das synthetische Produkt), schmilzt aber deutlich um 6° höher. Es erhebt sich nun die Frage: Sind diese gleich drehenden Körper von verschiedenem Schmelzpunkt identisch? Wenn sie verschieden sind, so können sie nur durch den Säureanteil sich unterscheiden, denn das *d*-Campheryl-carbinol wurde in beide Ester als solches eingeführt, während die *d*-Camphan-carbonsäure in einem Falle sich nachträglich (durch Reduktion aus Bornylen-carbonsäure) gebildet hat. Verseifen wir den reduzierten Ester, so muss sich ein Unterschied in der freien Säure gegenüber derjenigen zeigen, die wir zur Synthese des gesättigten Esters verwendet haben. Nun ist aber eine Säure entstanden sowohl vom gleichen Schmelzpunkt 91°, wie auch derselben spezifischen Drehung (73,7° gegenüber der der reinen Säure von 74,2°). Also bestand der Ester trotz der Schmelzpunktsdifferenz aus denselben Komponenten. Dies ist übrigens nicht der einzige Fall, bei dem im chemischen und im optischen Sinne identische Körper verschiedene Schmelzpunkte aufwiesen (siehe im optischen Teil unter Hydrierungen).

Die zweite Verseifung führten wir mit dem Reduktionsprodukt von *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Bornylen-carbonsäure-ester durch. Es unterscheidet sich vom synthetischen Ester (Smp. 157,5°, $[\alpha]_D^{20}$ + 55,94°) durch seinen Smp. von 179° und seine spezifische Drehung von 103,61°. Hier wurde nun durch Verseifung eine Camphan-carbonsäure erhalten, die zwar den gleichen Smp. von 91° aufweist, wie die durch Reduktion des bornylen-carbonsauren Natriums dargestellte, sich dagegen durch eine wesentlich kleinere Drehung von + 54,66° auszeichnet; die als Ausgangsmaterial dienende Säure hatte $[\alpha]_D^{20}$ — 74,2°. Es ist eigentlich überraschend, dass mit einer schwächer drehenden freien Säure ein höher drehender Ester entsteht, jedoch stimmt dies Verhalten genau mit dem überein, das *Rupe* und *Lenzlinger*[1]) beim Campheryl-carbinol festgestellt haben: Der schwächer drehende freie Alkohol bildet ein stärker drehendes

[1]) Loc. cit.

Benzoat als der stärker drehende freie Alkohol; die beiden Formen unterscheiden sich in ihren Siedepunkten nicht (in unserem Falle der Säure sind es die Schmelzpunkte); bei der Reduktion des Oxymethylen-camphers selbst (in unserem Falle Bornylen-carbonsäure) entsteht zur Hauptsache die höher drehende Form. Leider haben wir wegen Materialmangel diese neue Camphan-carbonsäure oder womöglich ihre optische Antipode nicht auch aus anderen Estern darstellen und so deren Drehung durch verschiedene Messungen besser belegen können.

Polarisation von Camphan-carbonsäure, Smp. 91°, erhalten durch Verseifen des Reduktionsproduktes von *d*-Campheryl-carbinol – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8912	+6,57°	+73,72°

Polarisation von Camphan-carbonsäure, Smp. 91°, erhalten durch Verseifen des Reduktionsproduktes von *d*-Oxymethylen-campher – *d*-Bornylen-carbonsäure-ester; 10-proz. Benzollösung; Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8910	+4,87°	+54,66°

Weiterhin haben wir den synthetisch dargestellten *d*-Campheryl-carbinol–*d,l*-Camphan-carbonsäure-ester verseift, um die prinzipielle Frage zu lösen, ob die von uns dargestellten Ester mit einer racemischen Komponente beim Umkrystallisieren sich durch die optisch aktive Komponente spalten liessen, so dass dann die von uns als Endprodukte erhaltenen Ester in Wirklichkeit gar nicht mehr Halbracemverbindungen darstellen, sondern auch in Bezug auf die zweite Komponente mehr oder weniger aktiv sind. Gemäss den spezifischen Drehungen, die diese Ester aufweisen, scheint es ausgeschlossen zu sein, dass eine solche Spaltung eingetreten ist[1]). Den Beweis dafür liefert uns aber das Verseifungsprodukt des oben erwähnten Esters: Die entstandene Camphan-carbonsäure zeigte keine Drehung des polarisierten Lichtes.

Der grösste Teil der von uns dargestellten Ester ist von Frl. Dr. *M. Schaerer* analysiert worden; dafür, wie für ihre ausgezeichnete Mithilfe bei den optischen Messungen und bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte sei ihr unser herzlicher Dank ausgesprochen.

[1]) Vgl. die soeben erschienene interessante Arbeit von *Mc Kenzie* und *Luis*, B, **69**, 1118 (1936).

Curriculum vitae.

Am 18. Dezember 1909 wurde ich, *Fritz Henke*, in Liestal geboren als Sohn des anno 1930 verstorbenen Dr. phil. Fritz Henke, Chemiker, aus Benkendorf bei Halle (Preussen), und seiner Gattin Sophie geb. Strübin. Nach Besuch der vier Primarklassen in Liestal trat ich im Frühjahr 1920 in das Humanistische Gymnasium zu Basel ein. Von dieser Schule erhielt ich zu Ostern 1928 das Maturitätszeugnis. Von Geburt aus Deutscher, bewarb ich mich nach Vollendung des 18. Lebensjahres um die schweizerische Nationalität und wurde am 20. Mai 1928 in das Bürgerrecht der Stadt Liestal aufgenommen.

Ich immatrikulierte mich im Frühling 1928 an der hiesigen Universität und trat in die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter stehende anorganische Abteilung des Chemischen Institutes ein. Nach Absolvierung des ersten Vorexamens in anorganischer und analytischer Chemie am Schlusse des Sommersemesters 1931 kam ich auf den Herbst in das organische Laboratorium zu Herrn Prof. Dr. H. Rupe und bestand im Februar 1933 das zweite Vorexamen in organischer Chemie. Ich verblieb weiterhin in dieser Abteilung; bis zu Ende des Sommersemesters 1933 arbeitete ich über Camphan-2-Carbinol, darauf bis zum Mai 1936 am Hauptteil meiner Dissertation, der das Gesetz der optischen Superposition behandelt. Dabei unterstützten mich in reichem Masse die mir von Herrn Prof. Dr. H. Rupe erteilten Ratschläge. Es sei mir hier gestattet, meinem verehrten Lehrer für sein Wohlwollen und für das grosse Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, aufs herzlichste zu danken.

Während meiner Studienzeit absolvierte ich die Examina in folgenden Nebenfächern: Geologie-Paläontologie (Juni 1932), Physikalische Chemie (Mai 1935), Physik (Mai 1936). Die Vorlesungen und Praktika besuchte ich der Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, A. Buxtorf, Fr. Fichter, H. Fischer, A. Hagenbach, F. Leuthardt, E. Miescher, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, A. Schmid, L. Zehnder, H. Zickendraht; wofür ihnen mein Dank ausgesprochen sei. Speziell gilt er Herrn Prof. Dr. Fr. Bürki, der seine Hilfe in weitgehender Weise uns bei der Ausarbeitung des optischen Teiles der Arbeit zur Verfügung stellte.